

JP-A 2002-309118

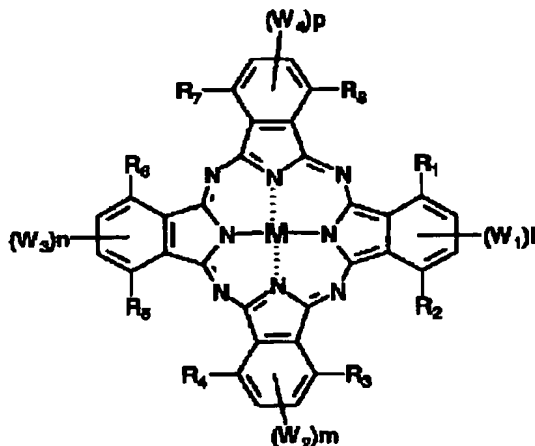
[Abstract] (To be amended)

[Problem]

To provide a novel phthalocyanine compound, an inkjet ink affording an image excellent in hue and high in fastness to light and an ozone gas, and an inkjet recording method and, further, a coloring composition suitable for an ink sheet for thermal recording, a color toner for electrophotography, or a color filter for an image pickup device, and to further provide a method for reinforcing resistance of the image to an oxidizing environment such as an ozone atmosphere.

[Means for Resolution]

Provided is the phthalocyanine compound, represented by the general formula 1 as described below, in which associated body absorption is stronger than monomer absorption on a spectral absorption curve, and a coloring compound containing the phthalocyanine compound.



(1),

wherein R_1 to R_8 each represent any one of hydrogen, a halogen and the like; and

W_1 to W_4 each represent at least one member selected from the group consisting of: any one of R_1 to R_8 , a sulfonyl sulfamoyl group and an acyl sulfamoyl group, wherein at least one of W_1 to W_4 represents a group having an electron attracting group whose Hammett substituent constant is 0.20 or more and at least one ionic hydrophilic group.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-309118

(P2002-309118A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

C 0 9 B 47/20

C 0 9 B 47/20

2 C 0 5 6

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E 2 H 0 2 5

B 4 1 M 5/00

C 0 9 D 11/00

2 H 0 8 6

C 0 9 D 11/00

G 0 3 F 7/004

5 0 5

4 J 0 3 9

G 0 3 F 7/004

5 0 5

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 42 頁)

(21) 出願番号

特願2001-117350 (P2001-117350)

(22) 出願日

平成13年4月16日 (2001. 4. 16)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 立石 桂一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 野呂 正樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

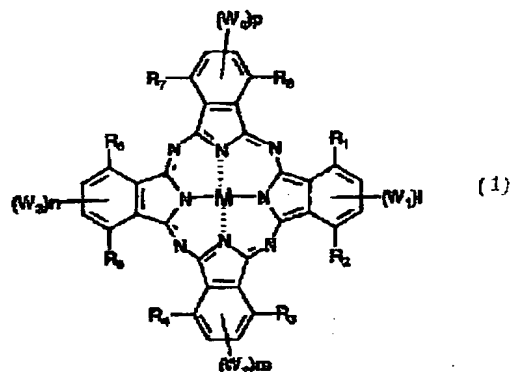
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フタロシアニン化合物を含む着色組成物、インクジェット用インク、インクジェット記録方法及びオゾンガス褪色耐性の改良方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 新規なフタロシアニン化合物、並びに色相に優れ光及びオゾンガス堅牢性の高い画像を与えるインクジェット用インク及びインクジェット記録方法、さらに感熱記録用インクシート、電子写真用のカラートナー、撮像素子用カラーフィルターに適用する着色組成物を提供する。またオゾン雰囲気など酸化環境に対する画像の耐性強化方法を提示する。

【解決手段】 分光吸収曲線上の会合体吸収が単量体吸収よりも強い一般式1のフタロシアニン化合物、およびこれを含む着色組成物。



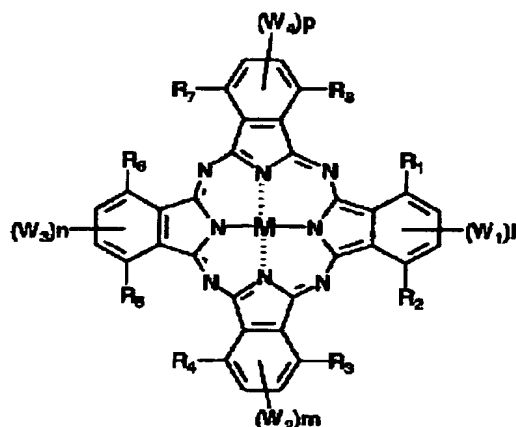
(R₁ ~ R₈ は水素又はハロゲンなどを、W₁ ~ W₄ は R₁ ~ R₈ 又はスルホニルスルファモイル基あるいはアシルスルファモイル基を表わし、W₁ ~ W₄ の1つ以上はハメットの置換基定数が0. 20以上の電子吸引性基と1個以上のイオン性親水性基を有する基である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶液の分光吸収曲線における660nmから680nmに至る吸収帯内の最大吸光度bと、600nmから640nmに至る吸収帯内の最大吸光度aとの吸光度比b/aが1未満であって、かつ下記一般式(I)で表される水溶性フタロシアニン化合物を含有することを特徴とする着色組成物。

【化1】

一般式(I)



(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、またはアシル基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。W₁、W₂、W₃、W₄は、それぞれ独立に、上記R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈がそれぞれ表す各基あるいはスルホニルスルファモイル基又はアシルスルファモイル基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。但し、W₁、W₂、W₃、W₄の少なくとも1つは、ハメットの置換基定数σ_p値が0.20以上の電子吸引性基であり、且つ、W₁、W₂、W₃、W₄の少なくとも1つは、それ自体がイオン性親水性基であるか、又はイオン性親水性基を置換基として有する。l、m、n、pは、1または2の整数を表す。Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化合物を表す。)

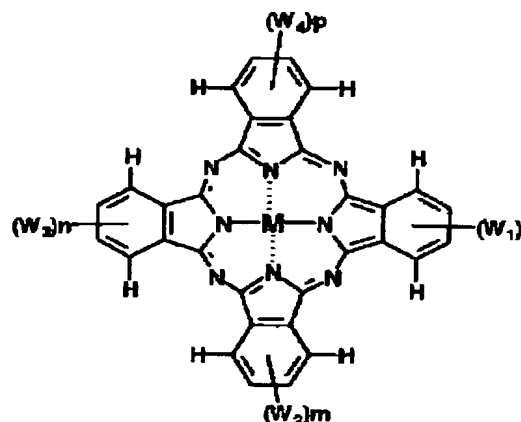
【請求項2】 一般式(I)で表されるフタロシアニン

化合物の酸化電位が、1.0eV(vsSCE)よりも貴であるフタロシアニン化合物である請求項1に記載の着色組成物。

【請求項3】 一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物が、下記一般式(II)で表されるフタロシアニン化合物である請求項1又は2に記載の着色組成物。

【化2】

一般式(II)

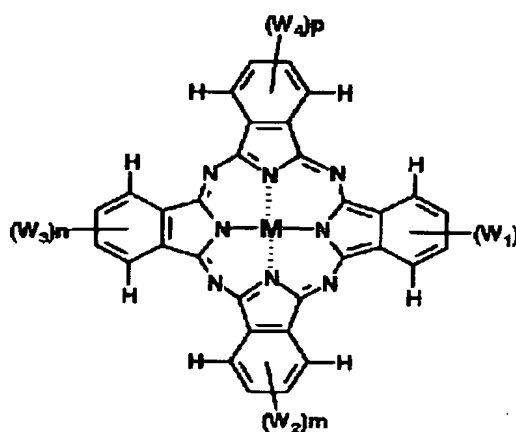


(式(II)中、W₁、W₂、W₃、W₄は、それぞれ独立にハメットの置換基定数σ_p値が0.20以上の電子吸引性基を表す。但し、W₁、W₂、W₃、W₄の少なくとも1つは、それ自体がイオン性親水性基であるか、又はイオン性親水性基を置換基として有する。l、m、n、p及びMは、それぞれ前記一般式(I)におけるl、m、n、p及びMと同義である。)

【請求項4】 一般式(II)で表されるフタロシアニン化合物が、下記一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物である請求項1～3のいずれかに記載の着色組成物。

【化3】

一般式(III)



(式(III)中、W₁、W₂、W₃、W₄は、それぞれ独立に、-SO-Z及び/または-SO₂-Z及び/または

$-SO_2NY_1Y_2$ 及び/または $-SO_2NY_3SO_2Y_2$ 及び/または $-SO_2NY_3COY_2$ を表す。Zはそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。Y₁はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、Y₂はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。Y₃はそれぞれ独立に、水素原子、リチウム、ナトリウム、カリウム、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。l、m、n、p及びMは、それぞれ前記一般式(II)におけるl、m、n、p及びMと同義である。但し、一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物は、一分子中にイオン性親水性基を少なくとも4個以上有する。)

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の着色組成物を含有することを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項6】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受像層を有する受像材料上に、請求項5に記載のインクジェット用インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項7】 請求項5に記載のインクジェット用インクを用いて画像を形成することを特徴とする画像記録物のオゾンガス褪色耐性の改良方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フタロシアニン化合物を含む組成物、特にシアン色インクジェット記録用水溶性インク、インクジェット記録方法並びにインクジェット記録の利用による画像記録物のオゾンガス褪色耐性の改良方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式の記録材料、感熱転写方式の記録材料、電子写真方式の記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。また、撮影機器ではCCDなどの撮像素子におい

て、ディスプレイではLCDやPDPにおいて、カラー画像を記録・再現するためにカラーフィルターが使用されている。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現あるいは記録する為に、いわゆる加法混色法や減法混色法の3原色の色素(染料や顔料)が使用されているが、好ましい色再現域を実現出来る吸収特性を有し、且つさまざまな使用条件、環境条件に耐えうる堅牢な色素がないのが実状であり、改善が強く望まれている。

【0003】インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニュアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式が有り、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体(溶解型)インクが用いられる。

【0004】このようなインクジェット用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス(NO_x、オゾン等の酸化性ガスの他SO_xなど)に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが要求されている。

【0005】特に、良好なシアン色相を有し、光、湿度、熱に対して堅牢な色素であること、中でも多孔質の白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に印字する際には環境中のオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢であることが強く望まれている。

【0006】電子写真方式を利用したカラーコピー、カラーレーザープリンターにおいては、一般に樹脂粒子中に着色材を分散させたトナーが広く用いられている。カラートナーに要求される性能として、好ましい色再現域を実現出来る吸収特性、特にOverhead Projector(以下OHP)で使用される際に問題となる高い透過性(透明性)、及び使用される環境条件下における各種堅牢性が挙げられる。顔料を着色材として粒子に分散させたトナーが特開昭62-157051号、同62-255956号及び特開平6-118715号に開示されているが、これらのトナーは耐光性には優れるが、不溶性であるため凝集しやすく、着色層の透明性の低下や透過色の色相変化が問題となる。一方、染料を

着色材として使用したトナーが特開平3-276161号、同7-209912号、同8-123085号に開示されているが、これらのトナーは逆に透明性が高く、色相変化はないものの、耐光性に問題がある。

【0007】感熱転写記録は、装置が小型で低コスト化が可能で、操作や保守が容易であること、更にランニングコストが安いこと等の利点を有している。感熱転写記録で使用する色素に要求される性能として、好ましい色再現域を実現出来る吸収特性、熱転写性と転写後の定着性の両立、熱安定性、得られた画像の各種堅牢性が挙げられるが、従来知られていた色素ではこれらの性能をすべて満足するものはない。例えば定着性と耐光性を改良する目的から、熱拡散性色素を予め受像材料中に添加した遷移金属イオンによってキレート形成させる感熱転写記録材料及び画像形成方法が特開昭60-2398号等で提案されているが、形成されるキレート色素の吸収特性は不満足なレベルであり、遷移金属を使用することによる環境上の問題もある。

【0008】カラーフィルタは高い透明性が必要とされるために、染料を用いて着色する染色法と呼ばれる方法が行われてきた。たとえば、被染色性のフォトレジストをパターン露光、現像することによりパターンを形成し、次いでフィルタ色の染料で染色する方法を全フィルタ色について順次繰り返すことにより、カラーフィルタを製造することができる。染色法の他にも米国特許4,808,501号や特開平6-35182号などに記載されたポジ型レジストを用いる方法によってもカラーフィルタを製造することができる。これらの方法は、染料を使用するため透過率が高く、カラーフィルタの光学特性は優れているが、耐光性や耐熱性に限界があり、諸耐性に優れ、かつ透明性の高い色素が望まれていた。一方、染料の代わりに耐光性や耐熱性が優れる有機顔料を用いる方法が広く知られているが、顔料を用いたカラーフィルタでは染料のような光学特性を得ることは困難であった。

【0009】上記の各用途で使用する色素には、共通して次のような性質を具備している必要がある。即ち、色再現性上好ましい吸収特性を有すること、使用される環境条件下における堅牢性、例えば耐光性、耐熱性、耐湿性、オゾンなどの酸化性ガスに対する耐性、その他亜硫酸ガスなどの耐薬品堅牢性が良好であること、モル吸光計数が大きいこと等である。

【0010】これまでシアン色素としては、殆どの場合、色相と光堅牢性に優れたフタロシアニン化合物が使用されているが、酸化性ガス、特にオゾンに対しては十分な堅牢性を有していないので改良が望まれている。

【0011】インクジェット用インクに用いられるシアンの色素骨格としてはフタロシアニンやトリフェニルメタンの構造が代表的である。

【0012】最も広範囲に報告され、利用されている代表的なフタロシアニン化合物としては、以下の①～⑥で

分類されるフタロシアニン誘導体が挙げられる。

【0013】①Direct Blue 86又はDirect Blue 199のような銅フタロシアニン化合物[例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{Na})_m$ ： $m=1\sim4$ の混合物]（以下、Pcはフタロシアニン骨格を意味する）。

【0014】②特開昭62-190273号、特開昭63-28690号、特開昭63-306075号、特開昭63-306076号、特開平2-131983号、特開平3-122171号、特開平3-200883号、特開平7-138511号等に記載のフタロシアニン色素[例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{Na})_m(\text{SO}_2\text{NH}_2)_n$ ： $m+n=1\sim4$ の混合物]

【0015】③特開昭63-210175号、特開昭63-37176号、特開昭63-304071号、特開平5-171085号、WO 00/08102号等に記載のフタロシアニン試いそ[例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{CO}_2\text{H})_m(\text{CONR}_1\text{R}_2)_n$ ： $m+n=0\sim4$ の数]

【0016】④特開昭59-30874号、特開平1-126381号、特開平1-190770号、特開平6-16982号、特開平7-82499号、特開平8-34942号、特開平8-60053号、特開平8-113745号、特開平8-310116号、特開平10-140063号、特開平10-298463号、特開平11-29729号、特開平11-320921号、EP173476A2号、EP468649A1号、EP559309A2号、EP596383A1号、DE3411476号、US6086955号、WO 99/13009号、GB2341868A号等に記載のフタロシアニン色素[例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{H})_m(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$ ： $m+n=0\sim4$ の数、且つ、 $m\neq 0$]

【0017】⑤特開昭60-208365号、特開昭61-2772号、特開平6-57653号、特開平8-60052号、特開平8-295819号、特開平10-130517号、特開平11-72614号、特表平11-515047号、特表平11-515048号、EP196901A2号、WO 95/29208号、WO 98/49239号、WO 98/49240号、WO 99/50363号、WO 99/67334号等に記載のフタロシアニン色素[例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{H})_1(\text{SO}_2\text{NH}_2)_m(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$ ： $1+m+n=0\sim4$ の数]

【0018】⑥特開昭59-22967号、特開昭61-185576号、特開平1-95093号、特開平3-195783号、EP649881A1号、WO 00/08101号、WO 00/08103号等に記載のフタロシアニン色素[例えば、 $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$ ： $n=1\sim5$ の数]

【0019】ところで、現在一般に広く用いられている

Direct Blue 86又はDirect Blue 199に代表されるフタロシアニン色素については、一般に知られているマゼンタ色素やイエロー色素に比べ耐光性に優れるという特徴がある。

【0020】しかしながら、フタロシアニン色素は酸性条件下ではグリーン味の色相であり、シアンインクには不適當である。そのためこれらの色素をシアンインクとして用いる場合は中性からアルカリ性の条件下で使用するのが最も適している。しかしながら、インクが中性からアルカリ性でも、用いる被記録材料が酸性紙である場合印刷物の色相が大きく変化する可能性がある。

【0021】さらに、昨今環境問題として取りあげられることの多い酸化窒素ガスやオゾン等の酸化性ガスによってもグリーン味に変色及び消色し、同時に印字濃度も低下してしまう。

【0022】一方、トリフェニルメタン染料(又は顔料)については、色相は良好であるが、耐光性、耐オゾンガス性等において非常に劣る。

【0023】今後、使用分野が拡大して、広告等の展示物に広く使用されると、光や環境中の活性ガスに曝される場合が多くなるため、特に良好な色相を有し、光堅牢性および環境中の活性ガス(Nox、オゾン等の酸化性ガスの他Soxなど)堅牢性に優れた色素及びインク組成物がますます強く望まれるようになっている。

【0024】しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たすシアン色素(例えば、フタロシアニン色素)及びシアンインクの開発は困難を伴うことであって、いまだに要請を満たす色素及びインクは得られていない状況にある。

【0025】これまで、オゾンガス褪色耐性を付与したフタロシアニン色素としては、特開平3-103484号、特開平4-39365号、特開2000-303009号等が開示されているが、いずれも色相と光及び酸化性ガスに対する堅牢性を両立させるには至っていないのが現状であり、シアンインクで、まだ市場の要求を十分に満足する製品を提供するには至っていない。

【0026】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、(1)色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する新規な着色組成物を提供すること、(2)とりわけ、上記(1)に記載の特性を有し、かつ、インクジェットなどの印刷用のインク、感熱記録材料におけるインクシート、電子写真用のカラートナー、LCD、PDPなどのディスプレイやCCDなどの撮像素子で用いられるカラーフィルターなどの各種着色組成物を提供すること、(3)特に、該フタロシアニン化合物誘導体の使用により良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガス

に対して堅牢性の高い画像を形成することができる、インクジェット用インク及びピントインク記録方法を提供すること、及び(4)上記のインクジェット記録方法を利用することによって、画像記録物のオゾンガス褪色耐性を向上させる画像堅牢化方法を提供することを目的とする。

【0027】

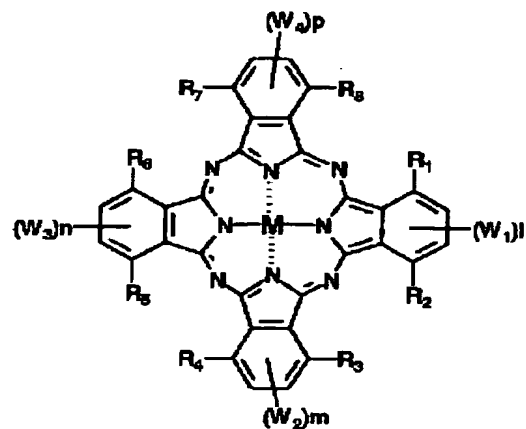
【課題を解決するための手段】本発明者らは、良好な色相と光堅牢性及びガス堅牢性(特に、オゾンガス)の高いフタロシアニン誘導体を詳細に検討したところ、従来知られていない(1)特定の吸収特性、(2)特定の酸化電位、(3)特定の色素構造(特定の置換基種を特定の置換位置に特定の置換基数導入)を有する下記一般式(I)とくに一般式(II)、中でも一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物により、上記課題を解決できることを見出し、この新規な知見をもとに、本発明を完成するに至った。すなわち、上記の本発明の課題は、下記的手段によって達せられる。

【0028】1. 水溶液の分光吸収曲線における660nmから680nmに至る吸収帯内の最大吸光度bと、600nmから640nmに至る吸収帯内の最大吸光度aとの吸光度比b/aが1未満であって、かつ下記一般式(I)で表される水溶性フタロシアニン化合物を含有することを特徴とする着色組成物。

【0029】

【化4】

一般式(I)



【0030】一般式(I)中、R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、及びR8はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカル

ボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、またはアシル基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。W₁、W₂、W₃、W₄は、それぞれ独立に、上記R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈がそれぞれ表す各基あるいはスルホニルスルファモイル基又はアシルスルファモイル基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。但し、W₁、W₂、W₃、W₄の少なくとも1つは、ハメットの置換基定数σ_p値が0.20以上の電子吸引性基であり、且つ、W₁、W₂、W₃、W₄の少なくとも1つは、それ自体がイオン性親水性基であるか、又はイオン性親水性基を置換基として有する。l、m、n、pは、1または2の整数を表す。Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

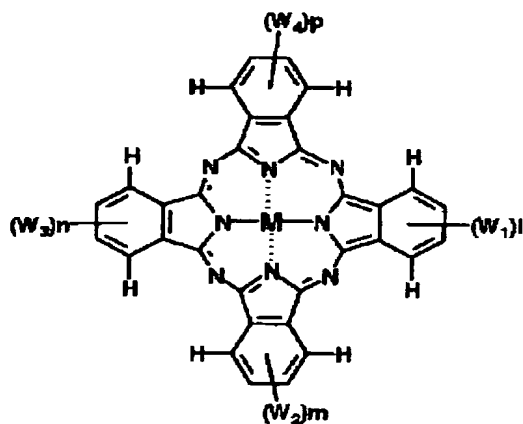
【0031】2. 一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物の酸化電位が、1.0eV(vsSCE)よりも貴であるフタロシアニン化合物である請求項1に記載の着色組成物。

【0032】3. 一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物が、下記一般式(II)で表されるフタロシアニン化合物である上記1又は2に記載の着色組成物。

【0033】

【化5】

一般式(II)



【0034】一般式(II)中、W₁、W₂、W₃、W₄は、それぞれ独立にハメットの置換基定数σ_p値が0.20以上の電子吸引性基を表す。但し、W₁、W₂、W₃、W₄の少なくとも1つは、それ自体がイオン性親水性基であるか、又はイオン性親水性基を置換基として有する。l、m、n、p及びMは、それぞれ前記一般式(I)におけるl、m、n、p及びMと同義である。

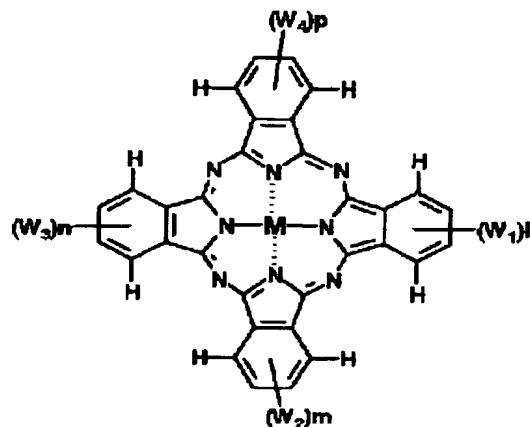
【0035】4. 一般式(II)で表されるフタロシアニン化合物が、下記一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物である上記1～3のいずれかに記載の着色組

成物。

【0036】

【化6】

一般式(III)



【0037】一般式(III)中、W₁、W₂、W₃、W₄は、それぞれ独立に、-SO-Z及び/または-SO₂-Z及び/または-SO₂NY₁Y₂及び/または-SO₂NY₃SO₂Y₂及び/または-SO₂NY₃COY₂を表す。Zはそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。Y₁はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、Y₂はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。Y₃はそれぞれ独立に、水素原子、リチウム、ナトリウム、カリウム、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。l、m、n、p及びMは、それぞれ前記一般式(II)におけるl、m、n、p及びMと同義である。但し、一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物は、一分子中にイオン性親水性基を少なくとも4個以上有する。

【0038】5. 水溶性フタロシアニン化合物が、水溶液の分光吸収曲線における660nmから680nmに至る吸収帯内の最大吸光度bと、600nmから640nmに至る吸収帯内の最大吸光度aとの吸光度比b/a

が0.8未満であって、かつ一般式(III)で表される水溶性フタロシアニン化合物であることを特徴とする上記4に記載の着色組成物。

【0039】6. 一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物において、フタロシアニン化合物の酸化電位が、1.1eV(vs SCE)よりも貴であるフタロシアニン化合物であることを特徴とする上記4又は5に記載の着色組成物。

【0040】7. 上記1～6項のいずれかに記載の着色組成物を含有することを特徴とするインクジェット用インク。

【0041】8. 一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物において、イオン性親水性基が、カルボキシル基、スルホ基、4級アンモニウム基、スルホニルスルファモイル基およびアシルスルファモイル基から選択される基であることを特徴とする上記7に記載のインクジェット用インク。

【0042】9. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受像層を有する受像材料上に、上記7又は8に記載のインクジェット用インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【0043】10. 上記7又は8のいずれかに記載のインクジェット用インクを用いて画像を形成することを特徴とする画像記録物のオゾンガス褪色耐性の改良方法。

【0044】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。本発明における着色組成物は、染料や顔料などの色材を含有する組成物を意味し特に画像形成に好適に使用できる。

【0045】[フタロシアニン化合物]本発明に用いるフタロシアニン化合物は、水溶液の分光吸収曲線における660nmから680nmに至る吸収帯内の最大吸光度bと、600nmから640nmに至る吸収帯内の最大吸光度aとの吸光度比 b/a が1未満であって、かつ一般式(I)で表される水溶性フタロシアニン化合物である。本明細書においては、吸光度比は下記の条件のもとで得られる吸光度比を指している。すなわち、JIS Z8120-86の定義に準拠する分光光度計によって、測定温度を15～30℃の範囲から選択し、測定セル長10mmとし、本発明のフタロシアニン化合物を一定量(分子量に換算)秤量して、蒸留水で希釈して目的吸光度内(吸光度a及び吸光度bのいずれか大きい値が0.8～1.0の範囲内)に入るように希釈して分光吸収曲線を求め、求めた分光吸収曲線の660nmから680nmに至る吸収帯内の最大吸光度bと、600nm～640nmに至る吸収帯内の最大吸光度aとの比 b/a をもって吸光度比としている。

【0046】図1は、上記の吸光度比の求め方を示した説明図である。図1の縦軸は吸光度(ABS)を、また横軸は波長(nm)を示す。図1に示したフタロシアニ

ン化合物水溶液の分光吸収曲線は、上記分光光度計、測定セル長、pHの条件のもとで、660nmから680nmにおける最大吸光度bが1.0(0.8～1.0であればよい)になるように蒸留水で希釈して測定されており、このときの600nm～640nmにおける最大吸光度aを読みとって本発明で規定した条件下での吸光度比 b/a が容易に求められる。なお、水溶液の調製や希釈に用いる上記の蒸留水としてはpHが5～8内にある蒸留水を用いるものとする。

【0047】この吸光度比 b/a の値が1未満の水溶性フタロシアニン化合物であれば着色剤としての形成画像の堅牢性(特に、光堅牢性及びオゾンガス堅牢性)が良好な特性を有しているが、吸光度比 b/a の値が0.8未満であることが好ましく、0.6以下であることが特に好ましい。

【0048】本発明では、酸化電位が1.0V(vs SCE)よりも貴である一般式(I)で表される水溶性フタロシアニン化合物が用いられる。酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が1.1V(vs SCE)よりも貴であるものがより好ましく、1.2V(vs SCE)よりも貴であるものが最も好ましい。

【0049】酸化電位の値(E_{ox})は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えばP. Delahay著“New Instrumental Methods in Electrochemistry”(1954年、Interscience Publishers社刊)やA. J. Bard他著“Electrochemical Methods”(1980年、John Wiley & Sons社刊)、藤嶋昭他著“電気化学測定法”(1984年 技報堂出版社刊)に記載されている。

【0050】具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/リットル溶解して、サイクリックボルタメトリーや直流ポーログラフイー装置により、作用極として炭素(GC)を、対極として回転白金電極を用いて酸化側(貴側)に掃引したときの酸化波を直線で近似して、この直線と残余電流・電位直線との交点と、直線と飽和電流直線との交点(又はピーク電位値を通る縦軸に平行な直線との交点)とで作られる線分の中間電位値をSCE(飽和カロメル電極)に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料(例えばヒドロキノン)を入れて電位の再現性を保証することができる。また、用いる支持電解質や溶媒は、被験試料の酸化電位や溶解性により適当なものを選ぶことができる。用いることができる支持電解質や溶媒については藤嶋昭他著“電気化学測定法”(1984年 技報堂出版社刊)101～118ページに記載がある。なお、上記の測定溶媒とフタロシアニン化合物試料の濃度

範囲では、非会合状態の酸化電位が測定される。

【0051】 E_{ox} の値は試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい(酸化電位が貴である)ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、フタロシアニン骨格に電子求引性を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。従って、置換基の電子求引性や電子供与性の尺度であるハメットの置換基定数 σ_p 値を用いれば、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基及びスルホニルスルファモイル基のように σ_p 値が大きい置換基を導入することにより酸化電位をより貴とすることができると言える。

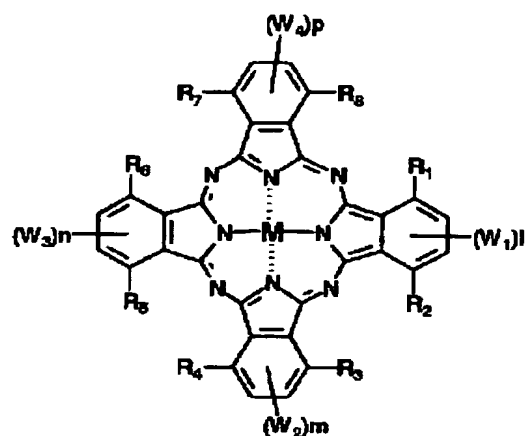
【0052】ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 σ_p 値について若干説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年 L. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96~103頁、1979年(南光堂)に詳しい。なお、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であつてもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。本発明の一般式(I)、(II)または(III)で表される化合物はベンゼン誘導体ではないが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。本発明においては今後、 σ_p 値をこのような意味で使用する。

【0053】つぎに本発明の一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物について詳細に説明する。

【0054】

【化7】

一般式(I)



【0055】前記一般式(I)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、またはアシル基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。

【0056】中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基およびスルフィニル基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0057】 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、スル

ホニルスルファモイル基、アシルフルファモイル基、ホスホリル基、またはアシル基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。

【0058】前記一般式(I)において、 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表す基の少なくとも1つは、ハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基である。好ましくは、0.30以上の電子吸引性基である。上限としては σ_p 値が1.0以下の電子吸引性基である。

【0059】 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基である W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 の具体例としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルアミノ基、ハロゲン化アルキルチオ基、 σ_p 値が0.20以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アゾ基、又はセレンシアネート基が挙げられる。

【0060】好ましい W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 としては、炭素数2~12のアシル基、炭素数2~12のアシルオキシ基、炭素数1~12のカルバモイル基、炭素数2~12のアルキルオキシカルボニル基、炭素数7~18のアリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~12のアルキルスルフィニル基、炭素数6~18のアリールスルフィニル基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数6~18のアリールスルホニル基、炭素数0~12のスルファモイル基、炭素数1~12のハロゲン化アルキル基、炭素数1~12のハロゲン化アルキルオキシ基、炭素数1~12のハロゲン化アルキルチオ基、炭素数7~18のハロゲン化アリールオキシ基、2つ以上の σ_p 0.20以上の他の電子吸引性基で置換された炭素数7~18のアリール基、及び窒素原子、酸素原子、またはイオウ原子を有する5~8員環で炭素数1~18のヘテロ環基を挙げることができる。

【0061】更に好ましくは、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数6~18のアリールスルホニル基、炭素数0~12のスルファモイル基である。

【0062】特に好ましい W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 は、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数0~12のスルファモイル基であり、最も好ましいものは、炭素数1~12のアルキルスルホニル基である。

【0063】中でも、ハロゲン原子、アリール基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、スルフィニル基、スルホニルスルファモイル基、アシルフルファモイル基、ホス

ホリル基、およびアシル基が好ましく、特にスルファモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、スルホニルスルファモイル基、アシルフルファモイル基、ホスホリル基、およびアシル基が好ましく、その中でもスルファモイル基、スルホニル基、スルホニルスルファモイル基およびアシルフルファモイル基が特に好ましく、スルファモイル基、スルホニル基が最も好ましい。

【0064】 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表す基の少なくとも1つは、それ自体がイオン性親水性基であるか、又はイオン性親水性基を置換基として有する。

【0065】置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、および4級アンモニウム基、スルホニルスルファモイル基およびアシルスルファモイル基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、スルホ基およびスルホニルスルファモイル基が好ましく、特にスルホ基が好ましい。カルボキシル基、スルホ基、スルホニルスルファモイル基およびアシルスルファモイル基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれる。

【0066】 l 、 m 、 n 、 p は、それぞれ独立に好ましくは $4 \leq l+m+n+p \leq 8$ を満たす、より好ましくは $4 \leq l+m+n+p \leq 6$ を満たす1または2の整数であり最も好ましくは各々が1($l=m=n=p=1$)であることである。

【0067】 M は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表す。好ましい M は、水素原子の他に、金属元素としては、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等が挙げられる。金属酸化物としては、 VO 、 GeO 等が挙げられる。また、金属水酸化物としては、 $Si(OH)_2$ 、 $Cr(OH)_2$ 、 $Sn(OH)_2$ 等が挙げられる。さらに、金属ハロゲン化物としては、 $AlCl_3$ 、 $SiCl_4$ 、 VCl_3 、 VCl_4 、 $VOCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $GaCl_3$ 、 $ZrCl_4$ 等が挙げられる。なかでも特に、Cu、Ni、Zn、Al等が好ましく、Cuが最も好ましい。

【0068】また、一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物は、 L (2価の連結基)を介して Pc (フタロシアニン環)が2量体(例えば、 $Pc-M-L-M-Pc$)または3量体を形成してもよく、そのとき複数個存在する M は、それぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

【0069】 L で表される2価の連結基は、オキシ基-O-、チオ基-S-、カルボニル基-CO-、スルホニル基-SO₂-、イミノ基-NH-、メチレン基-CH₂-、及びこれらを組み合わせて形成される基が好ましい。

【0070】上記置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が、更に置換基を有することが可能な基は、以下に挙げたような置換基を更に有してもよい。

【0071】ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、炭素数1～12の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルキニル基、炭素数3～12の側鎖を有しても良いシクロアルキル基、炭素数3～12の側鎖を有しても良いシクロアルケニル基で、詳しくはアルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、2-メタンスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチルなどの各基）、アリール基（例えば、フェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2, 4-ジ-*t*-アミルフェニルなどの各基）、ヘテロ環基（例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリルなどの各基）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシなどの各基）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-*t*-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイルなどの各基）、

【0072】アシルアミノ基（例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-（3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ）ブタンアミドなどの各基）、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノなどの各基）、アニリノ基（例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノなどの各基）、ウレイド基（例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N, N-ジブチルウレイドなどの各基）、スルファモイルアミノ基（例えば、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオなどの各基）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-*t*-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオなどの各基）、アルキルオキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ基）、スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミドなどの各基）、カルバモイル基（例えば、N-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイルなどの各基）、スルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジプロピルスルファモイル、N, N-ジエチルスルファモイルなどの各基）、スルホニル基（例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニルなどの各

基）、アルキルオキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニルなどの各基）、

【0073】ヘテロ環オキシ基（例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシなどの各基）、アゾ基（例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾなどの各基）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基）、カルバモイルオキシ基（例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシなどの各基）、シリルオキシ基（例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシなどの各基）、アリールオキシカルボニルアミノ基（例えば、フェノキシカルボニルアミノ基）、イミド基（例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミなどの各基）、ヘテロ環チオ基（例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジ-フェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジリルチオなどの各基）、スルフィニル基（例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル基）、ホスホニル基（例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニルなどの各基）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル基）、アシル基（例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイルなどの各基）、イオン性親水性基（例えば、カルボキシル基、スルホ基、4級アンモニウム基、スルホニルスルファモイル基およびアシルスルファモイル基）；その他シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アミノ基等が挙げられる。

【0074】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

【0075】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。アルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が1～12のアルキル基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび4-スルホブチルなどの各基が含まれる。

【0076】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。シクロアルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が5～12のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

10

20

30

40

50

【0077】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すアルケニル基には、置換基を有するアルケニル基および無置換のアルケニル基が含まれる。アルケニル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が2～12のアルケニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含まれる。

【0078】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すアラルキル基としては、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。アラルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が7～12のアラルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アラルキル基の例には、ベンジル基、および2-フェネチル基が含まれる。

【0079】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。アリール基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が6～12のアリール基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基およびイオン性親水性基が含まれる。アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルなどの各基が含まれる。

【0080】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基および無置換のヘテロ環基が含まれる。ヘテロ環基としては、5員または6員環のヘテロ環基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基および2-フリル基が含まれる。

【0081】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すアルキルアミノ基には、置換基を有するアルキルアミノ基および無置換のアルキルアミノ基が含まれる。アルキルアミノ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数1～6のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

【0082】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が1～12のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基およびイオン性親水性基が含まれる。アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0083】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が6～12のアリールオキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基およびイオン性親水性基が含まれる。アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0084】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すアミド基には、置換基を有するアミド基および無置換のアミド基が含まれる。アミド基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が2～12のアミド基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アミド基の例には、アセトアミド基、プロピオンアミド基、ベンズアミド基および3,5-ジスルホベンズアミド基が含まれる。

【0085】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すアリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が6～12のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子およびイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノ基および2-クロロアニリノ基が含まれる。

【0086】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。ウレイド基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が1～12のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0087】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すスルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例には、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0088】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。アルキルチオ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が1～12のアルキルチオ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルチオ基の例には、メチルチオ基およびエチルチオ基が含まれる。

【0089】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8

及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。アリールチオ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が6～12のアリールチオ基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールチオ基の例には、フェニルチオ基およびp-トリルチオ基が含まれる。

【0090】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0091】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すスルホンアミド基には、置換基を有するスルホンアミド基および無置換のスルホンアミド基が含まれる。スルホンアミド基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が1～12のスルホンアミド基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、および3-カルボキシベンゼンスルホンアミドが含まれる。

【0092】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0093】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すスルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基、アリール基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ-（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基、フェニルスルファモイル基が含まれる。

【0094】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すスルホニル基には置換基を有するスルホニル基および無置換のスルホニル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基、アリール基が含まれる。スルホニル基の例には、メタンスルホニル基およびフェニルスルホニル基が含まれる。

【0095】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、置換基を除いたときの炭素原子

数が2～12のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0096】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すヘテロ環オキシ基には、置換基を有するヘテロ環オキシ基および無置換のヘテロ環オキシ基が含まれる。ヘテロ環オキシ基としては、5員または6員環のヘテロ環を有するヘテロ環オキシ基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環オキシ基の例には、2-テトラヒドロピラニルオキシ基が含まれる。

【0097】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すアゾ基には、置換基を有するアゾ基および無置換のアゾ基が含まれる。アゾ基の例には、p-ニトロフェニルアゾ基が含まれる。

【0098】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すアシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数1～12のアシルオキシ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0099】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すカルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0100】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すシリルオキシ基には、置換基を有するシリルオキシ基および無置換のシリルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ基が含まれる。

【0101】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すアリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0102】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すアリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ

10

20

30

40

50

基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0103】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すイミド基には、置換基を有するイミド基および無置換のイミド基が含まれる。イミド基の例には、N-フタルイミド基およびN-スクシンイミド基が含まれる。

【0104】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すヘテロ環チオ基には、置換基を有するヘテロ環チオ基および無置換のヘテロ環チオ基が含まれる。ヘテロ環チオ基としては、5員または6員環のヘテロ環を有することが好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環チオ基の例には、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0105】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すスルフィニル基には、置換基を有するスルフィニル基および無置換のスルフィニル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基、アリール基が含まれる。スルフィニル基の例には、フェニルスルフィニル基が含まれる。

【0106】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すホスホリル基には、置換基を有するホスホリル基および無置換のホスホリル基が含まれる。ホスホリル基の例には、フェノキシホスホリル基およびフェニルホスホリル基が含まれる。

【0107】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、炭素原子数が1～12のアシル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0108】 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すスルホニルスルファモイル基には、置換基を有するスルホニルスルファモイル基および無置換のスルホニルスルファモイル基が含まれる。スルホニルスルファモイル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が1～12のスルホニルスルファモイル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。スルホニルスルファモイル基の例には、メタンスルホニルスルファモイル基およびベンゼンスルホニルスルファモイル基が含まれる。

【0109】 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すアシルスルファモイル基には、置換基を有するアシルスルファモイル基および無置換のアシルスルファモイル基が含まれる。アシルスルファモイル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が2～12のアシルスルファモイル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

アシルスルファモイル基の例には、アセチルスルファモイル基およびベンゾイルスルファモイル基が含まれる。

【0110】前記一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物として特に好ましい組み合わせは、以下の通りである。

【0111】(イ) R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_6 、 R_7 及び R_8 が、それぞれ独立に水素原子またはハロゲン原子、シアノ基であり、特に水素原子またはハロゲン原子であり、その中でも水素原子であるのが最も好ましい。

【0112】(ロ) W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 の少なくとも1つは、ハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基であり、特にスルファモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、スルホニルスルファモイル基、アシルスルファモイル基であり、その中でもスルファモイル基、スルホニル基であるのが最も好ましい。更に、 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 の少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。その中でも、 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 それぞれ独立にイオン性親水性基を置換基として有するものが最も好ましい。置換基としてのイオン性親水性基は、スルホ基、カルボキシル基、および4級アンモニウム基、スルホニルスルファモイル基およびアシルスルファモイル基であり、その中でもスルホ基、スルホニルスルファモイル基およびアシルスルファモイル基が好ましく、特にスルホ基が好ましい。

【0113】(ハ) l 、 m 、 n 、 p が、それぞれ独立に1または2の整数であり、特にそれぞれ1であるのが特に好ましい

【0114】(ニ) M は、水素原子、金属元素または金属酸化物、金属水酸化物もしくは金属ハロゲン化物であり、特にCu、Ni、Zn、Alが好ましく、なかでも特にCuが最も好ましい。

【0115】一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物は、分子内に少なくとも1つ以上のイオン性親水性基を有しているので、水性媒体中に対する溶解性または分散性が良好となる。

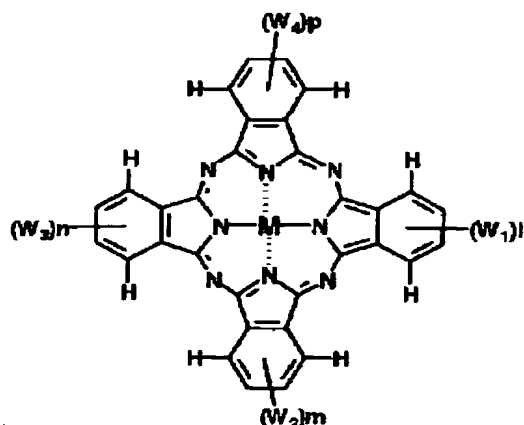
【0116】このような観点から、上記一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物一分子中、イオン性親水性基を少なくとも4個以上有するものが好ましく、複数のイオン性親水性基の少なくとも1個がスルホ基であるのが好ましく、その中でもフタロシアニン化合物一分子中スルホ基を少なくとも4個以上有するものが最も好ましい。

【0117】一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物の中でも、上記一般式(II)で表される構造のフタロシアニン化合物がさらに好ましい。以下に、本発明の一般式(II)で表されるフタロシアニン化合物について詳しく述べる。

【0118】

【化8】

一般式 (II)



【0119】一般式 (II) において、 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 はそれぞれ独立にハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.20 以上の電子吸引性基であり、特にスルファモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、スルホニルスルファモイル基、アシルスルファモイル基であり、その中でもスルファモイル基、スルホニル基であるのが最も好ましい。更に、 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 の少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。その中でも、 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 それぞれすべてにイオン性親水性基を置換基として有するものが最も好ましい。置換基としてのイオン性親水性基は、スルホ基、カルボキシル基、および4級アンモニウム基、スルホニルスルファモイル基およびアシルスルファモイル基であり、その中でもスルホ基、スルホニルスルファモイル基およびアシルスルファモイル基が好ましく、特にスルホ基が好ましい。

【0120】 l 、 m 、 n 、 p 及び M は、上記一般式

(I) 中の l 、 m 、 n 、 p 及び M と各々同義であり、好ましい例も同様である。

【0121】前記一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、前記一般式 (I) 中の特に好ましい置換基の組み合わせと同様である。

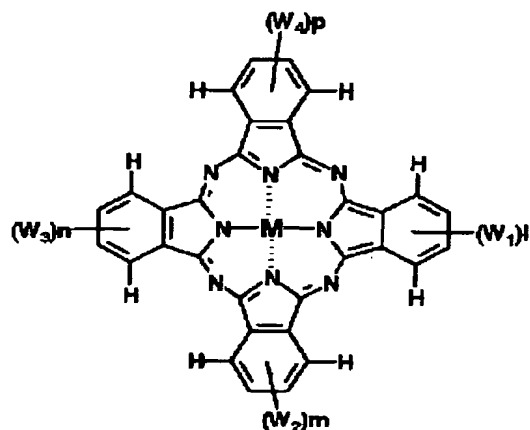
【0122】尚、前記一般式 (II) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0123】一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物の中でも、上記一般式 (III) で表される構造のフタロシアニン化合物がさらに好ましい。以下に、本発明の一般式 (III) で表されるフタロシアニン化合物について詳しく述べる。

【0124】

【化9】

一般式 (III)



【0125】一般式 (III) において、 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 及び/または $-SO_2-Z$ 及び/または $-SO_2NY_1Y_2$ 及び/または $-SO_2NY_3SO_2Y_2$ 及び/または $-SO_2NY_3COY_2$ を表す。

【0126】 Z はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

【0127】 Y_1 はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

【0128】 Y_2 はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

【0129】 Y_3 はそれぞれ独立に、水素原子、リチウム、ナトリウム、カリウム、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

【0130】 Z 、 Y_1 、 Y_2 及び Y_3 が表すアルキル基には置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。アルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が1~12のアルキル基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 i -ブチ

ル、sec-ブチル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび4-スルホブチルなどの各基が含まれる。

【0131】Z、Y₁、Y₂及びY₃が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。シクロアルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が5～12のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

【0132】Z、Y₁、Y₂及びY₃が表すアルケニル基には、置換基を有するアルケニル基および無置換のアルケニル基が含まれる。アルケニル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が2～12のアルケニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含まれる。

【0133】Z、Y₁、Y₂及びY₃が表すアラルキル基としては、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。アラルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が7～12のアラルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アラルキル基の例には、ベンジル基、および2-フェネチル基が含まれる。

【0134】Z、Y₁、Y₂及びY₃が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。アリール基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が6～12のアリール基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基およびイオン性親水性基が含まれる。アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-（3-スルホプロピルアミノ）フェニルなどの各基が含まれる。

【0135】Z、Y₁、Y₂及びY₃が表すヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基および無置換のヘテロ環基が含まれ、ヘテロ環基はさらに他の環と縮合環を形成していてもよい。

【0136】ヘテロ環およびその縮合環の好ましい例をヘテロ環の置換位置を限定せずに挙げると、それぞれ独立に、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピラゾール、ベンゾピラゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアジアゾール、ピロール、ベンゾピロール、インドール、イソオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、チオフェン、ベンゾチオフェン、フラン、ベンゾフラン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、シンノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリ

ンなどの各基である。

【0137】ヘテロ環およびその縮合環の好ましいものは、5～6員含窒素ヘテロ環（さらに他の環と縮合環を形成可）である。但し、Zが6員含窒素ヘテロ環（さらに他の環と縮合環を形成可）を形成する場合、6員含窒素ヘテロ環を構成する窒素原子数は1個または2個である（6員含窒素ヘテロ環を構成する窒素原子数が3個以上の、例えばトリアジン環等は除く）。

【0138】5～6員含窒素ヘテロ環およびその縮合環の更に好ましい例をヘテロ環の置換位置を限定せずに挙げると、それぞれ独立に、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピラゾール、ベンゾピラゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアジアゾール、ピロール、ベンゾピロール、インドール、イソオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、シンノリン、フタラジン、キナゾリンなどの各環基であり、より好ましくはイミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピラゾール、ベンゾピラゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアジアゾール、ピロール、ベンゾピロール、インドール、イソオキサゾール、ベンゾイソオキサゾールなどの各環基であり、その中でもピラゾール、トリアゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイソチアゾールなどの各環基が最も好ましい。

【0139】5～6員含窒素ヘテロ環およびその縮合環の置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

【0140】一般式(III)において、l、m、n、p及びMは、それぞれ上記一般式(II)におけるl、m、n、p及びMと同義であり、好ましい例も同様である。特に好ましい水溶性フタロシアニン化合物は、水溶液の分光吸収曲線における660nmから680nmに至る吸収帯内の最大吸光度bと、600nmから640nmに至る吸収帯内の最大吸光度aとの吸光度比b/aが0.8未満であって、かつ一般式(III)で表される水溶性フタロシアニン化合物である。また、一般式(II)で表されるフタロシアニン化合物において、フタロシアニン化合物の酸化電位が、1.1eV(vs SCE)よりも貴であるフタロシアニン化合物であることがさらに好ましい。

【0141】但し、一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物は、一分子中にイオン性親水性基を少なくとも4個以上有する。

【0142】前記一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物として特に好ましい組み合わせは、以下の通りである。

(イ) W₁、W₂、W₃、W₄は、それぞれ独立に、-SO₂-Z及び/または-SO₂-N

Y₁Y₂及び/または-SO₂NY₃SO₂Y₂及び/または-SO₂NY₃COY₂であり、その中でも-SO₂-Z及び/または-SO₂NY₁Y₂及び/または-SO₂NY₃SO₂Y₂が好ましく、-SO₂-Z及び/または-SO₂NY₁Y₂が最も好ましい。更に、W₁、W₂、W₃、W₄の少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。その中でも、W₁、W₂、W₃、W₄それぞれ独立にイオン性親水性基を置換基として有するものが最も好ましい。置換基としてのイオン性親水性基は、スルホ基、カルボキシル基、および4級アンモニウム基、スルホニルスルファモイル基およびアシルスルファモイル基であり、その中でもスルホ基、スルホニルスルファモイル基およびアシルスルファモイル基が好ましく、特にスルホ基が好ましい。

【0143】(ロ) l、m、n、pが、それぞれ独立に1または2の整数であり、特にそれぞれ1であるのが特に好ましい

【0144】(ハ) Mは、水素原子、金属元素または金属酸化物、金属水酸化物もしくは金属ハロゲン化物であり、特にCu、Ni、Zn、Alが好ましく、なかでも特にCuが最も好ましい。

【0145】一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物は、分子内に少なくとも1つ以上のイオン性親水性基を有しているので、水性媒体中に対する溶解性または分散性が良好となる。

【0146】特に好ましいフタロシアニン化合物は、一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物において、イオン性親水性基が、カルボキシル基、スルホ基、4級アンモニウム基、スルホニルスルファモイル基およびアシルスルファモイル基から選択される基であるフタロシアニン化合物である。このような観点から、上記一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物一分子中、イオン性親水性基を少なくとも4個以上有するものが好ましく、複数のイオン性親水性基の少なくとも1個がスルホ基であるのが好ましく、その中でもフタロシアニン化合物一分子中スルホ基を少なくとも4個以上有するものが最も好ましい。

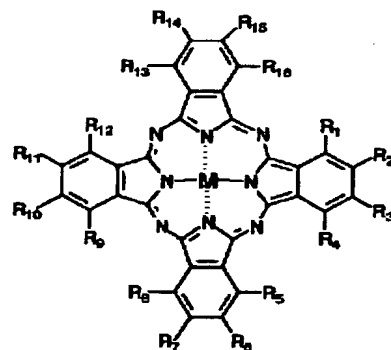
【0147】尚、前記一般式(III)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0148】一般に、インクジェット用インク組成物として種々のフタロシアニン誘導体を使用することが知られている。下記一般式(IV)で表されるフタロシアニン誘導体は、その合成時において不可避免的に置換基R_n(n=1~16、Rは単に置換基を意味してR_nのすべてが同一種の置換基であることを意味しない)の置換位置(R₁:1位~R₁₆:16位とここで定義する)

異性体を含む場合があるが、これら置換位置異性体は互いに区別することなく同一誘導体として見なしている場合が多い。また、Rの置換基に異性体が含まれる場合も、これらを区別することなく、同一のフタロシアニン誘導体として見なしている場合が多い。

【0149】

【化10】



一般式IV

【0150】本明細書中のフタロシアニン化合物において構造が異なる場合とは、上記一般式(IV)で説明すると、置換基R_n(n=1~16)について、構成原子種が異なる場合、置換基数が異なる場合または置換位置が異なる場合の何れかである。

【0151】本発明において、前記一般式(I)~(II)で表されるフタロシアニン化合物の構造が異なる(特に、置換位置)誘導体を以下の三種類に分類して定義する。

【0152】(1)β-位置換型:(2及びまたは3位、6及びまたは7位、10及びまたは11位、14及びまたは15位に特定の置換基を有するフタロシアニン化合物)

【0153】(2)α-位置換型:(1及びまたは4位、5及びまたは8位、9及びまたは12位、13及びまたは16位に特定の置換基を有するフタロシアニン化合物)

【0154】(3)α、β-位混合置換型:(1~16位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン化合物)

【0155】本明細書中において、構造が異なる(特に、置換位置)フタロシアニン化合物の誘導体を説明する場合、上記β-位置換型、α-位置換型、α、β-位混合置換型を使用する。

【0156】本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井-小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン-化学と機能」(P.1~62)、C. C. Leznoff-A. B. P. Lever共著、VCH発行「Phthalocyanines-Properties and Applications」(P.1~54)等に記載、引用もしくはこれらに

類似の方法を組み合わせることで合成することができる。

【0157】本発明の一般式 (I) で表されるフタロシアン化合物を、世界特許 00/17275、同 00/08103、同 00/08101、同 98/41853、特開平 10-36471 号などに記載されているように、例えば無置換のフタロシアン化合物のスルホン化、スルホンクロライド化、アミド化反応を経て合成する場合、スルホン化がフタロシアン核のどの置換位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困難である (特に 1 個～4 個の混合物)。

【0158】従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の置換位置と置換数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。

【0159】従ってそれを原料として本発明の化合物を合成使用する時には、一般式 (I) 中の W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 の選択的導入が困難であり (例えば置換スルファモイル基の個数や置換位置は特定できない)、本発明の化合物を単離するには、置換基の個数や置換位置の異なる化合物が何種類か含まれる混合物 (α 、 β -位混合置換型) を完全分離する必要がある、分離できない場合は本発明の化合物とは全く異なるフタロシアン化合物と定義できる。(特定の置換基: W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が、特定の置換位置 (β 位) に、特定の数 (1 及びまたは 2 個) 導入されたフタロシアン化合物でないことは有機合成の常識の範囲で明らかである。)

【0160】本発明のフタロシアン化合物が水溶液の分光吸収曲線の前記した吸収特性 (吸光度比 b/a 値) の好ましい値を示す理由は、詳細な検討の結果 β 型フタロシアン化合物であるという構造上の特徴によること

【0161】更に、前述したように、例えばスルホニル基、スルファモイル基のような電子求引性基を数多くフタロシアン核に導入すると酸化電位がより貴となり、形成画像のオゾンガス耐性が高まることも判明した。

【0162】ところが、上記の合成法に従って本発明のフタロシアン化合物を合成しようとする、フタロシアン化合物 1 分子あたりの電子求引性基の導入数が少ない。それに伴って、酸化電位がより卑であるフタロシアン化合物が混入してくることが避けられないため、形成画像のオゾンガス耐性の低下を招くこととなる。

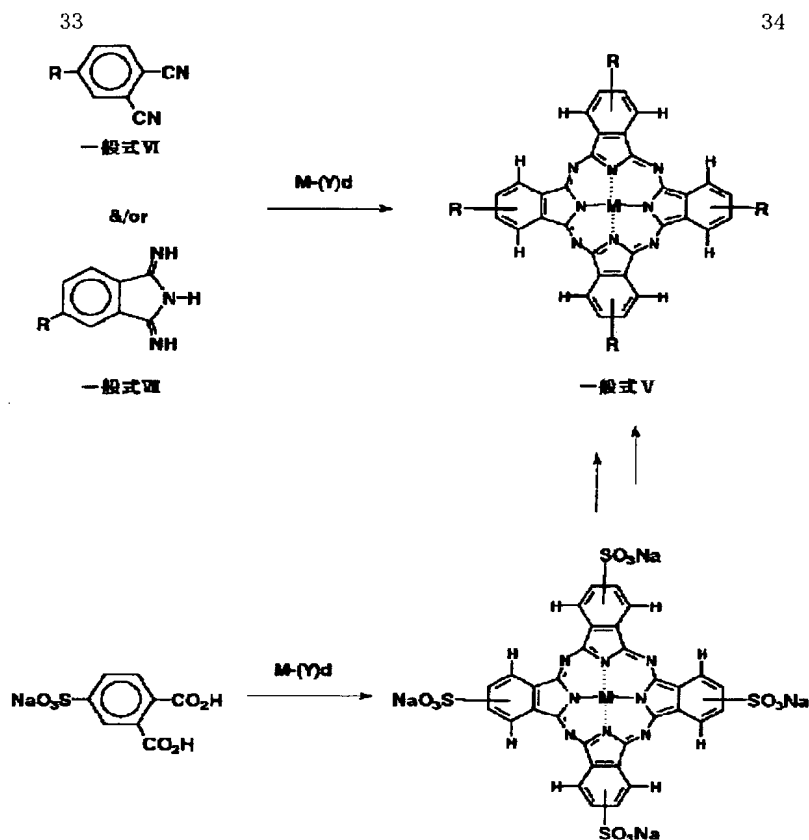
【0163】従って、本発明のフタロシアン化合物 (特定の分光吸収特性と特定の酸化電位を有する) を合成するには、以下のような合成法を用いることがより好ましく、この合成法に従えば望みの置換基を特定の数だけ、特定の置換位置 (β 位) に導入することができる。但し、出発物質、フタロシアン化合物中間体及び合成ルートについてはこれらにより限定されるものでない。

【0164】特に本発明のように、特定の分光吸収特性と特定の酸化電位を有するために電子求引性基を特定の数特定の位置に導入したい場合には、下記の合成法は前記合成法と比較して極めて優れたものである。

【0165】例えば本発明の一般式 (V) で表されるフタロシアン化合物は、例えば一般式 (VI) で表されるフタロニトリル化合物及び/または一般式 (VII) で表されるジイミノイソインドリン誘導体と一般式 (VIII) で表される金属誘導体を反応させるか、或いは下記式で表される 4-スルホフタロニトリル誘導体 (化合物 R) と一般式 (VIII) で表される金属誘導体を反応させて得られるテトラスルホフタロシアン化合物から誘導することにより合成される。

【0166】

【化 11】



【0167】(式(VI)及びまたは(VII)中、Rは置換スルファモイル基、置換スルホニル基、置換スルホニルスルファモイル基等を示す)

【0168】一般式(VIII)：M-(Y)d

(式(VIII)中、Mは前記一般式(I)～(III)のMと同一であり、Yはハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価又は2価の配位子を示し、dは1～4の整数である)

式(VIII)で示される金属誘導体としては、Al、Si、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Pt、Pbのハロゲン化物、カルボン酸誘導体、硫酸塩、硝酸塩、カルボニル化合物、酸化物、錯体等が挙げられる。具体例としては塩化銅、臭化銅、沃化銅、塩化ニッケル、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、塩化コバルト、臭化コバルト、酢酸コバルト、塩化鉄、塩化亜鉛、臭化亜鉛、沃化亜鉛、酢酸亜鉛、塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、塩化アルミニウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、アセチルアセトンマンガン、塩化マンガン、塩化鉛、酢酸鉛、塩化インジウム、塩化チタン、塩化スズ等が挙げられる。

【0169】上記金属誘導体と一般式(VI)で示されるフタロニトリル化合物の使用量は、モル比で1：3～1：6が好ましい。また、上記金属誘導体と一般式(VI)で示されるジイミノイソインドリン誘導体の使用量は、モル比で1：3～1：6が好ましい。

【0170】反応は通常、溶媒の存在下に行われる。溶

媒としては、沸点80℃以上、好ましくは130℃以上の有機溶媒が用いられる。例えばn-アミルアルコール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エトキシエタノール、プロポキシエタノール、ブトキシエタノール、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、トリクロロベンゼン、クロロナフタレン、スルフォラン、ニトロベンゼン、キノリン、尿素等がある。溶媒の使用量はフタロニトリル化合物の1～100重量倍、好ましくは5～20重量倍である。

【0171】反応において触媒として1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)或いはモリブデン酸アンモニウムを添加しても良い。添加量はフタロニトリル化合物あるいはジイミノイソインドリン誘導体は1モルに対して、0.1～10倍モル好ましくは0.5～2倍モルである。

【0172】反応温度は通常80～300℃、好ましくは100～250℃の反応温度の範囲にて行なうのが好ましく、130～230℃の反応温度の範囲にて行なうのが特に好ましい。80℃未満では反応速度が極端に遅い。300℃を超えるとフタロシアン化合物の分解が起こる可能性がある。

【0173】反応時間は通常2～20時間、好ましくは5～15時間の反応時間の範囲にて行なうのが好まし

35

く、5～10時間の反応時間の範囲にて行なうのが特に好ましい。2時間未満では未反応原料が多く存在し、20時間を超えるとフタロシアニン化合物の分解が起こる可能性がある。

【0174】これらの反応によって得られる生成物は通常の有機合成反応の後処理方法に従って処理した後、精製してあるいは精製せずに製品として用いられる。すなわち、例えば、反応系から遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー（例えば、10ゲルパーメーションクロマトグラフィー（SEPHADE X™ LH-20：Pharmacia製）等にて精製する操作を単独、あるいは組み合わせて行ない、製品として提供することができる。

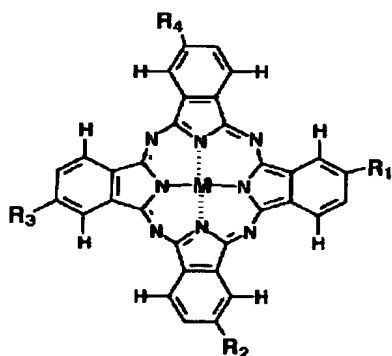
【0175】また反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、または氷にあげ、中和してあるいは中和せずに遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー等にて精製する操作を単独に、あるいは組み合わせて行なった後、製品として提供することができる。

【0176】また、反応終了後、反応溶媒を留去して、20あるいは留去せずに水、または氷に投入して中和してあるいは中和せずに、有機溶媒／水溶液にて抽出したものを精製せずに、あるいは晶析、カラムクロマトグラフィーにて精製する操作を単独あるいは組み合わせて行なった後、製品として提供することができる。

【0177】かくして得られる前記一般式（V）で表されるフタロシアニン化合物は、通常下記一般式（a）-1～（a）-4で表される化合物となっている。これらの4種の化合物は、R₁～R₄の各置換位置が異なる異性体である。

【0178】

【化12】

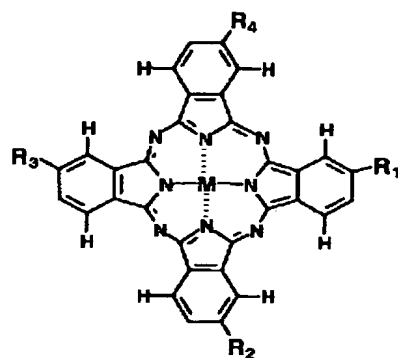


一般式(a)-1

【0179】

【化13】

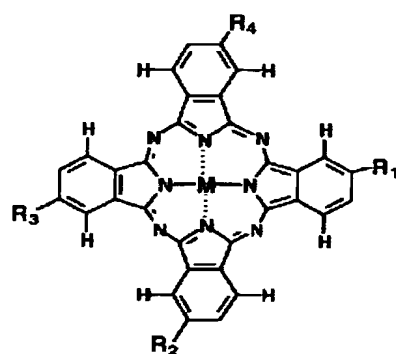
36



一般式(a)-2

【0180】

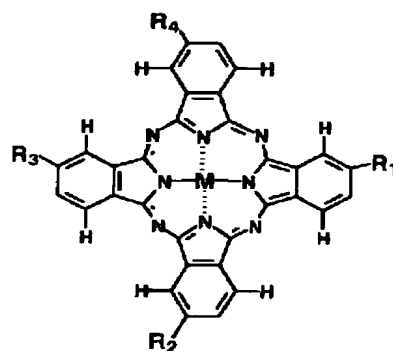
【化14】



一般式(a)-3

【0181】

【化15】



一般式(a)-4

【0182】前記一般式（a）-1～（a）-4で表される化合物は、β-位置換型（2及びまたは3位、6及びまたは7位、10及びまたは11位、14及びまたは15位に特定の置換基を有するフタロシアニン化合物）であり、α-位置換型及びα、β-一位混合置換型とは全く構造（置換位置）の異なる化合物であり、本発明の目的を達成する手段として極めて重要な構造上の特徴である。

【0183】すなわち、本発明ではいずれの置換型においても、例えば一般式（I）中のW₁、W₂、W₃、W₄で表される、特定の置換基が堅牢性の向上に非常に非常に重要である。

50 【0184】更には、特定の置換基（W₁、W₂、W₃、

W₄)を特定の位置(β-位置換型)に特定の数(例えば、一般式(IV)で表されるフタロシアニン母核で説明すると、(2位及びまたは3位)、(6位及びまたは7位)、(10位及びまたは11位)、(14位及びまたは15位)の各組に少なくとも上記の特定の置換基を1個以上含有する)、フタロシアニン母核に導入した化合物が本発明の目的を達成する手段として極めて重要な構造上の特徴である。

【0185】本発明では、特定の分光吸収特性(吸光度比b/a値が1未満)の値を有する水溶性フタロシアニン化合物(β型フタロシアニン化合物)が、形成画像の堅牢性の向上に非常に重要であることが見出された。

【0186】すなわち、本発明の水溶性フタロシアニン化合物の水溶液をJIS Z8120-86に準拠した分光光度計により測定して得た分光吸収曲線の、660nmから680nmに至る吸収帯内の最大吸光度bは、単量体吸収に、600nmから640nmに至る吸収帯内の最大吸光度aは会合体吸収にそれぞれ帰属され、両者の吸光度比b/aの値(会合状態の程度)が形成画像の堅牢性に大きな影響を及ぼすことを見出した。

【0187】本発明における水溶性フタロシアニン化合物の会合体とは、2分子以上のフタロシアニン分子が会合体を形成したものをいう。前記フタロシアニン化合物の会合体を利用すれば、単分子分散状態におけるよりも光や熱及び酸化性ガス(特にオゾンガス)に対する安定性が著しく向上する。また、会合体を形成することで吸収スペクトルのシアン色相(画像形成材料用シアン染料として優れた吸収特性)が著しく良化している。

【0188】尚、染料が会合しているか否かは、例えばWright, J. D. 著(江口太郎訳)「分子結晶」(化学同人)で説明されているように、吸収スペクトルにおける吸収極大(λ_{max})のシフトから容易に判断することができ、一般的には、長波側にシフトするJ会合体、短波側にシフトするH会合体の2つに分類される。本発明においては、水溶性フタロシアニン会合体は吸収極大が短波側にシフトすることで会合体を形成し、この会合体を利用している。

【0189】故に、特定の分光吸収特性(吸光度比b/a値<1:会合状態の促進)の値を有する水溶性フタロシアニン化合物の構造上の特徴は、特定の置換基(前記したW₁、W₂、W₃、W₄、とくにそれらが電子吸引性基、中でもスルファモイル基、スルホニル基)を特定の位置(β-位置換型)に特定の数、フタロシアニン母核

に導入した化合物が、会合状態を促進して画像の堅牢性と色相において最も好ましい構造であることを見出すに至った。

【0190】更に、水溶性フタロシアニン化合物の酸化電位が1.0V(vs SCE)よりも貴であることが、形成画像の堅牢性の向上に非常に重要であることも見出された。

【0191】すなわち、特定の置換基(W₁、W₂、W₃、W₄)を特定の置換位置(β位)に特定の数だけ選択的に導入した本発明の水溶性フタロシアニン化合物が、色相・光堅牢性・オゾンガス耐性等において優れていた。

【0192】これらの原因は詳細には不明であるが以下のように推定している、①特定の分光吸収特性(フタロシアニン化合物の会合状態の促進)；②特定の酸化電位(例えば、フタロシアニン化合物と親電子試薬であるオゾンガスとの酸化反応による褪色を抑制する)を有する本発明のフタロシアニン化合物の、特定の置換基による(β-位置換型による)ものと考えられる。

【0193】本明細書において、オゾンガス耐性と称しているのは、オゾンガスに対する耐性を代表させて称しているのであって、オゾンガス以外の酸化性雰囲気に対する耐性をも含んでいる。すなわち、上記の本発明に係る一般式(I)で示されるフタロシアニン化合物は、自動車の排気ガスに多い窒素酸化物、火力発電所や工場の排気に多い硫黄酸化物、これらが太陽光によって光化学的にラジカル連鎖反応して生じたオゾンガスや酸素-窒素や酸素-水素ラジカルに富む光化学スモッグ、美容院などの特殊な薬液を使用する場所から発生する過酸化水素ラジカルなど、一般環境中に存在する酸化性ガスに対する耐性が強いことが特長である。したがって、屋外広告や、鉄道施設内の案内など画像の酸化劣化が画像寿命を制約している場合には、本発明に係るフタロシアニン化合物を画像形成材料として用いることによって、酸化性雰囲気耐性、すなわち、いわゆるオゾンガス耐性を向上させることができる。

【0194】本発明のフタロシアニン化合物の具体例を、下記表-1~表10(例示化合物101~175)に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン化合物は、下記の例に限定されるものではない。

【0195】

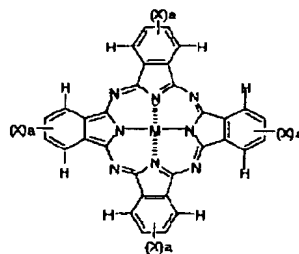
【表1】

10

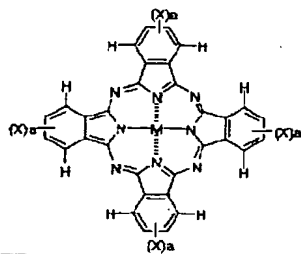
20

30

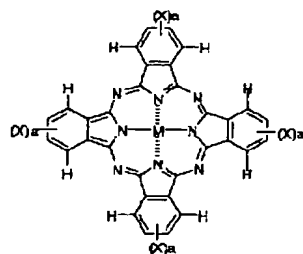
40



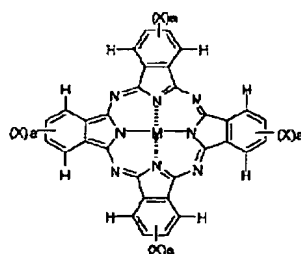
化合物 No.	M	X	a
101	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{K}$	1
102	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{K}$	2
103	Cu	$-\text{SO}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{K}$	1
104	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{K}$	1
105	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NHCOC}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{K}$	1
106	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{K})_2$	1
107	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	1
108	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{K})_2$	1
109	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{K}$	1
110	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{K})_2$	1



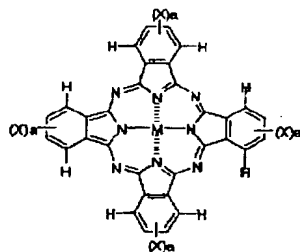
化合物 No.	M	X	a
111	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{K})_2$	1
112	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{K})$	1
113	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{K}$	1
114	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NKSO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	1
115	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_2\text{NKSO}_2\text{CH}_3$	1
116	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_5$	1
117	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3\text{K})_2$	1
118	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{K}$	1
119	Cu	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{K})_2$	1
120	Cu	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{K}$	1



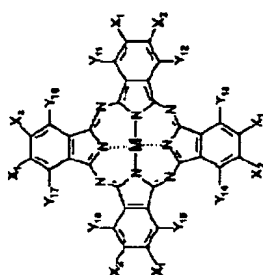
化合物 No.	M	X	a
121	Cu		1
122	Cu		1
123	Cu		1
124	Ni		1
125	Cu		1
126	Cu		1
127	Cu		1
128	Cu		1
129	Cu		1
130	Cu		1



化合物 No.	M	X	a
131	Cu	$\begin{array}{c} \oplus \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ -\text{SO}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}-\text{H} \\ \text{Cl}^- \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array}$	1
132	Cu	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{K} \\ -\text{SO}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}- \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{K} \end{array}$	1
133	Cu	$\begin{array}{c} \oplus \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ -\text{SO}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^- \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array}$	1
134	Cu	$\begin{array}{c} -\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{K} \end{array}$	1
135	Cu	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{K} \\ -\text{SO}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}- \\ \text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{K} \end{array}$	1
136	Ni	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{K} \\ -\text{SO}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}- \\ \text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{K} \end{array}$	1
137	Zn	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{K} \\ -\text{SO}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}- \\ \text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{K} \end{array}$	1
138	Cu	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ -\text{SO}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}- \\ \text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{K} \end{array}$	1
139	Cu	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3 \\ -\text{SO}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}- \\ \text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{K} \end{array}$	1
140	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{K}$	1

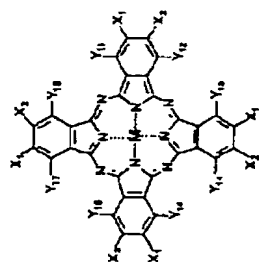


化合物 No.	M	X	a
141	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{K}$	1
142	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{K}$	1
143	Cu	$-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{K}$ SO_2CH_3	1
144	Cu	$-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{K}$ SO_2 -	1
145	Cu	$-\text{SO}_2\text{NHCO}$ -	1
146	Ni	$-\text{SO}_2\text{NHCO}$ -	1
147	Zn	$-\text{SO}_2\text{NHCO}$ -	1
148	Cu	$-\text{SO}_2\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_3\text{O}$ -	1
149	Cu	$-\text{SO}_2\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_2\text{O}$ -	1
150	Cu	$-\text{SO}_2\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{K}$	1



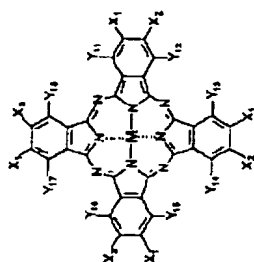
表中(X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈), (Y₁₉, Y₂₀)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₀ , Y ₁₄	Y ₁₈ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
151	Cu	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -SO ₃ K	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
152	Cu	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -SO ₃ K	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
153	Cu	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -CO ₂ K	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
154	Cu	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -CO ₂ K	-Cl	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
155	Ni	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -SO ₃ K	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H



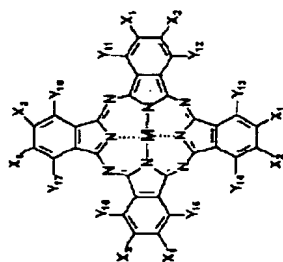
表中(X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
156	Cu	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -SO ₂ NH-(CH ₂) ₂ -SO ₃ K	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
157	Cu	-SO ₂ -(CH ₂) ₂ -SO ₂ NH-(CH ₂) ₂ -SO ₃ K	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
158	Cu	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -SO ₂ NH-(CH ₂) ₂ -CO ₂ K	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
159	Cu	-SO ₂ -(CH ₂) ₂ -SO ₂ NH-(CH ₂) ₃ -CO ₂ K	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
160	Zn	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -SO ₂ NH-(CH ₂) ₂ -SO ₃ K	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H



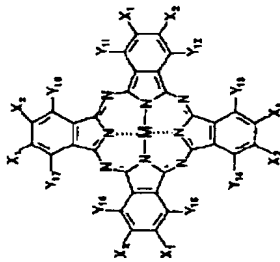
表中(X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈)の各組の具体例はそれぞれ独立に異なる。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
161	Cu	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -CONH-(CH ₂) ₂ -SO ₃ K	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
162	Cu	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -CONH-(CH ₂) ₂ -SO ₃ K	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
163	Cu	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -NHCO-(CH ₂) ₂ -CO ₂ K	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
164	Cu	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -NHCO-(CH ₂) ₂ -CO ₂ K	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
165	Ni	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -CONH-(CH ₂) ₂ -SO ₃ K	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H



表中(X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
166	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{K}$	-C1	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
167	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{K}$	-C1	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
168	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{K}$	-C1	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
169	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{K}$	-C1	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
170	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$	-C1	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H



表中(X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
171	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{K})_2$	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
172	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{K})_2$	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
173	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NKSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
174	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2\text{NKSO}_2\text{CH}_3$	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
175	Cu	$-\text{SO}(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_3\text{K}$	-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0205】本発明に係るフタロシアニン化合物の用途は、画像、特にカラー画像を形成するための材料が挙げられ、具体的には、以下に詳述するインクジェット方式記録材料を始めとして、感熱転写型画像記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等であり、好ましくはインクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料であり、更に好ましくはインクジェット方式記録材料である。また、米国特許4808501号、特開平6-35182号などに記載されているLCDやCCDなどの固体撮像素子

40 で用いられているカラーフィルター各種繊維の染色のための染色液にも適用できる。

【0206】本発明の化合物は、その用途に適した溶解性、熱移動性などの物性を、置換基により調整して使用することができる。また、本発明の化合物は、用いられる系に応じて均一な溶解状態、乳化分散のような分散された溶解状態、固体分散状態で使用する事が出来る。

【0207】[インクジェット用インク] 次いで、本発明のインクジェット用インクについて説明する。インクジェット用インクは、親油性媒体や水性媒体中に前記フタロシアニン化合物を溶解及び／又は分散させることに

よって作製することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤（湿潤剤）、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。

【0208】乾燥防止剤はインクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0209】乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50重量%含有することが好ましい。

【0210】浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に5～30重量%含有すれば通常十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0211】紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。紫外線吸収剤としては特開昭58

—185677号公報、同61—190537号公報、特開平2—782号公報、同5—197075号公報、同9—34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46—2784号公報、特開平5—194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48—30492号公報、同56—21141号公報、特開平10—88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4—298503号公報、同8—53427号公報、同8—239368号公報、同10—182621号公報、特表平8—501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0212】褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62—215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0213】防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～1.00重量%使用するのが好ましい。

【0214】pH調整剤としては前記中和剤（有機塩基、無機アルカリ）を用いることができる。pH調整剤はインクジェット用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット用インクがpH6～10と夏用に添加するのが好ましく、pH7～10となるように添加するのがより好ましい。

【0215】表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。尚、本発明のインクジェット用インクの表面張力は25～70mPa・sが好ましい。さらに25～60mN/mが好ましい。また本発明のインクジェット用インクの粘度は30mPa・s以下が好ましい。更に20mPa・s以下

に調整することがより好ましい。界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年) 20記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0216】消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0217】本発明のフタロシアニン化合物を水性媒体に分散させる場合は、特開平11-286637号、特願平2000-78491号、同2000-80259号、同2000-62370号のように色素と油性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、特願平2000-78454号、同2000-78491号、同2000-203856号、同2000-203857号のように高沸点有機溶媒に溶解した本発明のフタロシアニン化合物を水性媒体中に分散することが好ましい。本発明のフタロシアニン化合物を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油性ポリマー、高沸点有機溶剤、添加剤及びそれらの使用量は、前記特許に記載されたものを好ましく使用することができる。あるいは、前記アゾ化合物を固体のまま微粒子状態に分散してもよい。分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、ミル方式(例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ローミル、アジテーターミル等)、超音波方式、高圧乳分散方式(高圧ホモジナイザー; 具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、DeBEE2000等)を使用することができる。上記のインクジェット用インクの調製方法については、先述の特許以外にも特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開平11-286637号、特願 50

2000-87539号の各公報に詳細が記載されている。本発明のインクジェット用インクの調製にも利用できる。

【0218】水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。前記水混和性有機溶剤の例には、アルコール(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)及びその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0219】本発明のインクジェット用インク100重量部中は、フタロシアニン化合物を0.2重量部以上10重量部以下含有するのが好ましい。また、本発明のインクジェット用インクには、フタロシアニン化合物とともに、他の着色剤を併用してもよい。2種類以上の着色剤を併用する場合は、着色剤の含有量の合計が前記した範囲となっているのが好ましい。

【0220】本発明のインクジェット用インクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いる

ことができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。これらのインクには、本発明に係るフタロシアニン化合物のほか、他に他の色材(染料や顔料)をも用いて画像再現性能を向上させることができる。

【0221】本発明のフタロシアニン化合物とともに、適用できるイエロー染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカップリング成分(以降カプラー成分と呼ぶ)としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロンやピリドン等のようなヘテロ環類、開鎖型活性メチレン化合物類、などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料;例えばカプラー成分として開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアゾメチン染料;例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料;例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

【0222】適用できるマゼンタ染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料;例えばカプラー成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類などを有するアゾメチン染料;例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料、オキシノール染料等のようなメチン染料;ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料などのようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環染料等を挙げることができる。

【0223】適用できるシアン染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料;例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアゾールのようなヘテロ環類などを有するアゾメチン染料;シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料などのようなポリメチン染料;ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料などのようなカルボニウム染料;フタロシアニン染料;アントラキノン染料;インジゴ・チオインジゴ染料などを挙げることができる。

【0224】前記の各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオ

ンであってよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってよい。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げることができる。

【0225】[インクジェット記録方法] 本発明のインクジェット記録方法は、前記インクジェット用インクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。

【0226】画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えたり耐候性を改善する目的からポリマーラテックス化合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがって添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用しても良い。具体的には、特願2000-363090号、同2000-315231号、同2000-354380号、同2000-343944号、同2000-268952号、同2000-299465号、同2000-297365号に記載された方法を好ましく用いることができる。

【0227】以下に、本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10~250 μ m、坪量は10~250g/m²が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平

坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0228】支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

【0229】インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0230】インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236

号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0231】耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロロヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1～15重量%が好ましく、特に3～10重量%であることが好ましい。

【0232】耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0233】界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。

界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0234】記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水

酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0235】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0236】インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひ

インク液Aの組成：

本発明のフタロシアニン化合物（101）	20.0g
ジエチレングリコール	20g
グリセリン	120g
ジエチレングリコールモノエーテル	230g
2-ヒトロン	80g
トリエタノールアミン	17.9g
ベンゾトリアゾール	0.06g
サーフィノールMTG	8.5g
PROXEL XL2	1.8g

【0241】フタロシアニン化合物を、下記表-11に示すように変更した以外は、インク液Aの調製と同様に、インク液B～Gを作製した。この際に、比較用のインク液として、以下の化合物を用いてインク液10

＊ひ割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止することができる。

【0237】本発明のインクはインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0238】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0239】〔実施例1〕下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後KOH 10mol/LにてpH=9に調製し、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターで減圧濾過しシアン用インク液Aを調製した。

【0240】

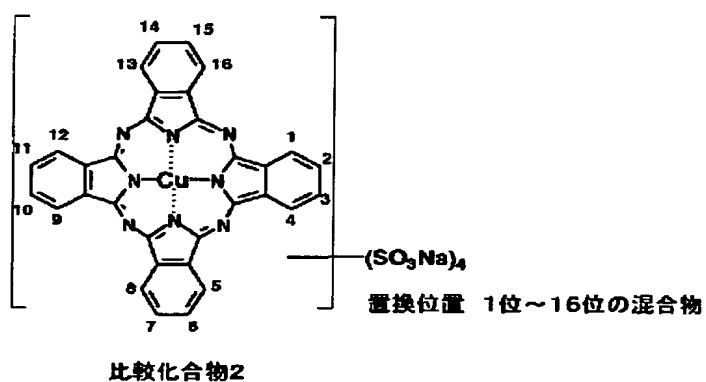
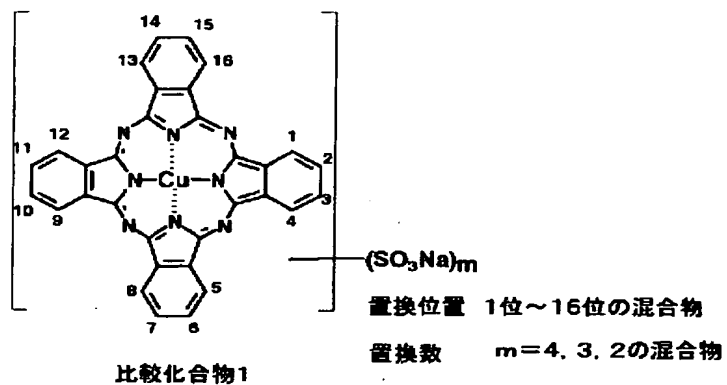
1, 102, 103, 104を作成した。

【0242】

【化16】

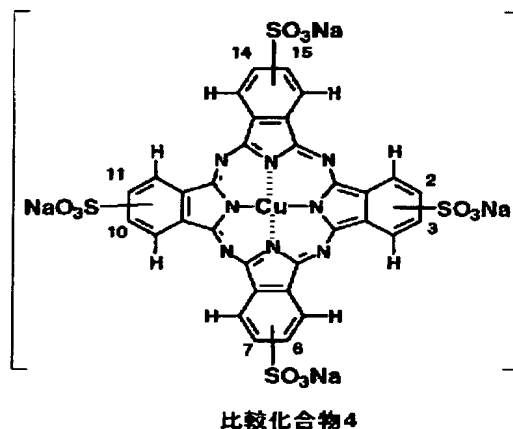
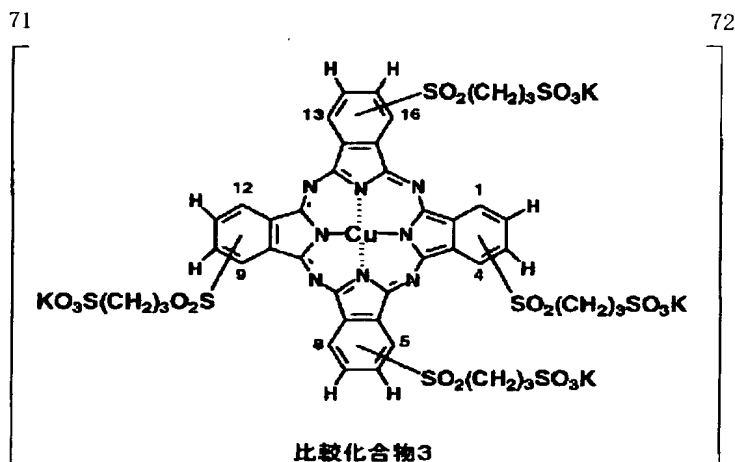
69

70



【0243】

【化17】



【0244】染料を変更する場合は、添加量がインク液Aに対して等モルとなるように使用した。染料を2種以上併用する場合は等モルずつ使用した。

【0245】(画像記録及び評価)以上の各実施例(インク液A～G)及び比較例(インク液101～104)のインクジェット用インクについて、下記評価を行った。その結果を表-11に示した。なお、表-11において、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター(EPSON(株)社製;PM-700C)でフォト光沢紙(EPSON社製PM写真紙<光沢>(KA420PSK, EPSON)に画像を記録した後で評価したものである。

【0246】<色調>前記フォト光沢紙に形成した画像の390～730nm領域のインターバル10nmによる反射スペクトルを測定し、これをCIE(国際照明委員会) L*a*b*色空間系に基づいて、a*、b*を算出した。JNC(社団法人日本印刷産業機械工業会)のJAPAN Colorの標準シアンのカラースンプルと比較してシアンとして好ましい色調を下記のように定義した。

【0247】好ましいa*:-35.9以上0以下、

好ましいb*:-50.4以上0以下

○:a*、b*ともに好ましい領域

△:a*、b*の一方のみ好ましい領域

×:a*、b*のいずれも好ましい領域外

【0248】<紙依存性>前記フォト光沢紙に形成した画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合をA(良好)、両画像間の差が大きい場合をB(不良)として、二段階で評価した。

【0249】<耐水性>前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、10秒間脱イオン水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階で評価した。

【0250】<耐光性>前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター(アトラス・ウェザー・オー・メーターC.I65,アトラス社(米国イリノイ州)製)を用いて、キセノン光(85000lx)を7日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。何れの濃度でも色素残存率が70

%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0251】<暗熱保存性>前記画像を形成したフォト光沢紙を、80℃-15%RHの条件下で7日間試料を保存し、保存前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。色素残存率について反射濃度が1、1.5、2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

【0252】<オゾンガス耐性>シーメンス型オゾナイザーの二重ガラス管内に乾燥空気を通しながら、5kV交流電圧を印加し、これを用いてオゾンガス濃度が0.5±0.1ppm、室温、暗所に設定されたボックス内に、前記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が0.5±0.1ppm、室温、暗所に設定されたボックス内に7日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター(モデル:OZG-EM-01)を用いて設定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0253】<分光吸収性>本発明のフタロシアニン化合物を一定量(分子量に換算)秤量して、蒸留水で希釈して目的吸光度内(吸光度a及び吸光度bのいずれか大きい値が0.85~1.00の範囲内)に入るように希釈した後下記の測定条件で分光光度計により分析を実施した。実施例に用いたフタロシアニン化合物の測定結果を、表11に示す。

(測定条件)

使用装置: 島津自記分光光度計UV-260

セル: 石英セル、光路長10mm;

測定温度: 20℃;

希釈液: 蒸留水(pH=7.0)

【0254】表1に示したインク液A~Gに使用した本発明のフタロシアニン化合物の例示化合物101、105、108、112、131、132、133及び比較化合物1~4の水溶液中の分光光度計により求めた分光吸収曲線を図2~図5に示す。測定は、水溶液の最大吸光度bが1.0になるように蒸留水で希釈して行った。

【0255】図2には、本発明の例示化合物101、105及び108の、図3には、例示化合物112、131及び132の、図4には、例示化合物133並びに比較化合物1及び2の、図5には、比較化合物3及び4の、それぞれ350~700nmの分光吸収曲線が示しており、縦軸は吸光度(ABS)である。各図の右上欄外に記した波長は、それぞれの極大吸収波長を示している。これらの分光吸収曲線から求めた吸光度比b/aは、表11に示した。

【0256】<酸化電位>酸化電位の値は、本発明のフタロシアニン化合物を一定量(分子量に換算)秤量して、0.1mol/dm³の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むN,N-ジメチルホルムアミド中(色素の濃度は0.001mol/dm³)で直流ポーラログラフイーにより測定した。ポーラログラフイー装置には、作用極として炭素(GC)電極を、対極として回転白金電極を用いて、酸化側(貴側)に掃引して得た酸化波を直線近似してそのピーク値との交点と残余電流値との交点の中点を酸化電位の値(vs SCE)とした。実施例に用いたフタロシアニン化合物及び比較化合物の測定結果を、表11に示す。

【0257】

【表11】

試験番号	化合物番号	フタロアンニ 置換の位置と数	包囲	耐水性	耐油性	耐光性	耐熱保存 性	耐オゾン 性	b/a値	幾何単位
インク液 A	101	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A	0.74	1.18
インク液 B	105	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A	0.66	1.15
インク液 C	108	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A	0.77	1.15
インク液 D	112	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A	0.69	1.17
インク液 E	131	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A	0.54	1.29
インク液 F	132	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A	0.67	1.28
インク液 G	133	β -位 (n=4)	○	A	A	A	A	A	0.54	1.28
インク液 101	比較化合物 1	α, β -混合 (n=4, 3, 2)	△	B	B	B	A	C	1.05	0.75
インク液 102	比較化合物 2	α, β -混合 (n=4)	△	B	B	B	A	C	1.00	0.80
インク液 103	比較化合物 3	α -位 (n=4)	△	A	A	B	A	C	1.97	1.10
インク液 104	比較化合物 4	β -位 (n=4)	○	A	B	B	A	C	0.66	0.83

【0258】表-11から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性および耐光性並びに耐オゾン性に優れるものであった。特に耐光性、耐オゾン性等の画像保存性に優れることは明らかである。

【0259】〔実施例2〕実施例1で作製した同じカートリッジを、実施例1の同機にて画像を富士写真フイルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXにプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。

【0260】〔実施例3〕実施例1で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850 (CANON社製) のカートリッジに詰め、同機にて同社のフ

ォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。

【0261】〔実施例4〕実施例1の試験方法を、下記の環境試験方法に変更した以外は、実施例1と同じ操作を用いて試験を行なった。すなわち、自動車の排気ガスなどの酸化性ガスと太陽光の照射を受ける屋外環境をシミュレートした酸化性ガス耐性試験方法として、H.Iwano, et al; Journal of Imaging Science and Technology, 38巻、140-142(1944)に記載の相対湿度80%、過酸化水素濃度120ppm、蛍光灯照射チャンバーを用いた酸化耐性試験方法を用いて試験した。試験の結果は、実施例1と同様の結果であった。

【0262】

【発明の効果】本発明によれば、1)色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有するフタロシアニン化合物を含有する着色組成物を提供し、2)該着色組成物を適用したインクジェットなどの印刷用のインク組成物

〈特にインクジェット用インク〉、感熱転写型画像形成材料におけるインクシート、電子写真用のトナー、LCD、PDPやCCDで用いられるカラーフィルター用着色組成物、各種繊維の染色の為に染色液などの各種着色組成物を提供し、3)光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して画像記録物の堅牢化を向上させる方法を提供

10

することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 フタロシアニン化合物の吸光度比 b/a を説明するための分光吸収曲線図である。

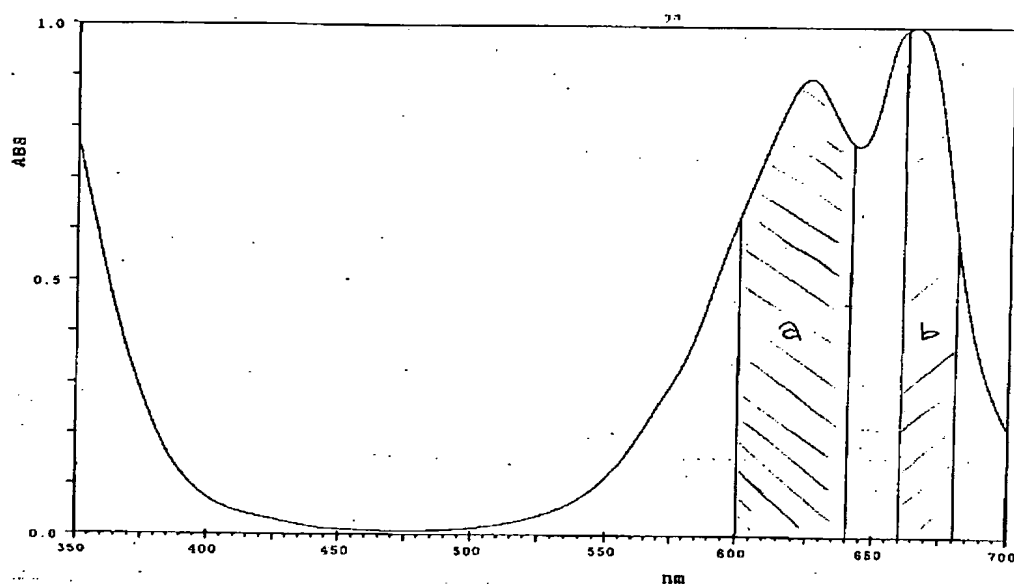
【図2】 本発明の例示化合物101、105及び108の分光吸収曲線図である。

【図3】 本発明の例示化合物112、131及び132の分光吸収曲線図である。

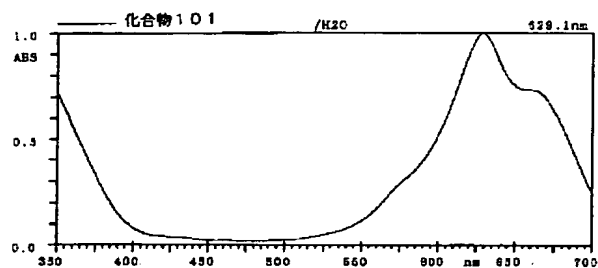
【図4】 本発明の例示化合物133並びに比較化合物1及び2の分光吸収曲線図である。

【図5】 比較化合物3及び4の分光吸収曲線図である。

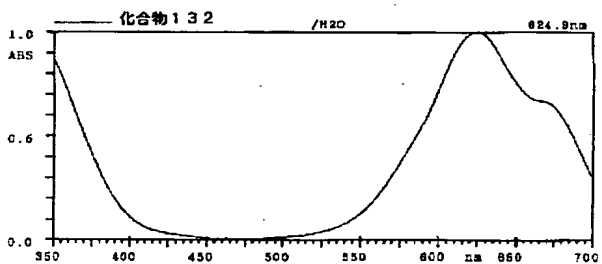
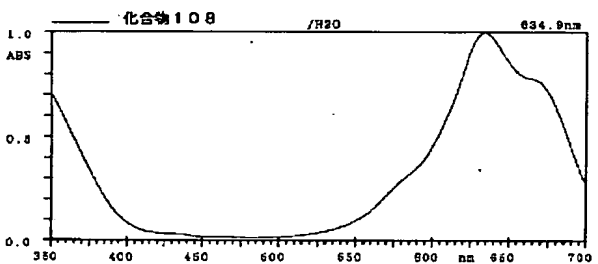
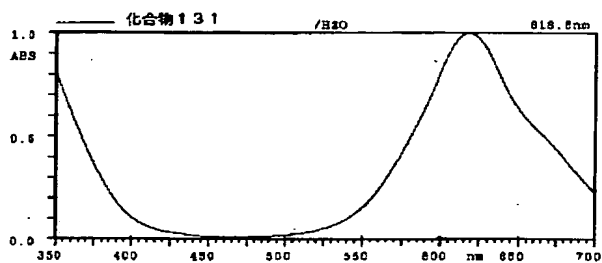
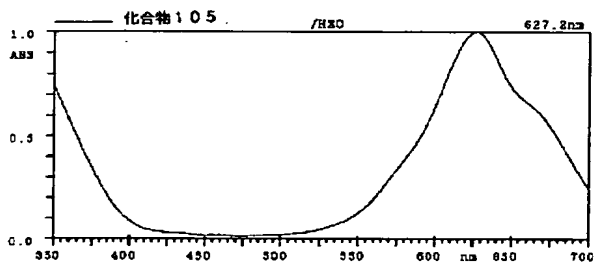
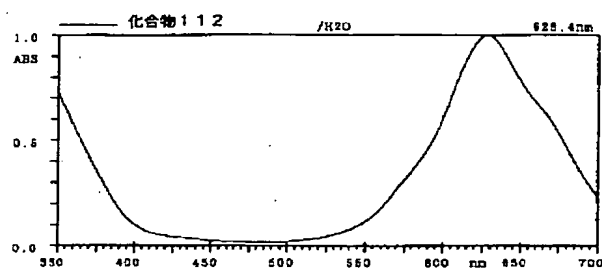
【図1】



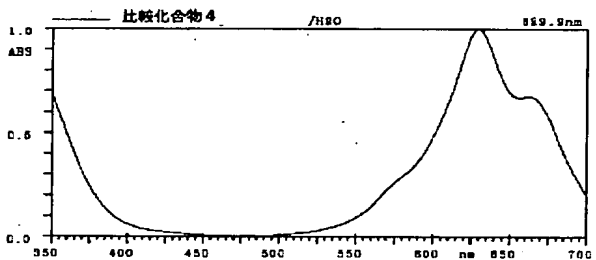
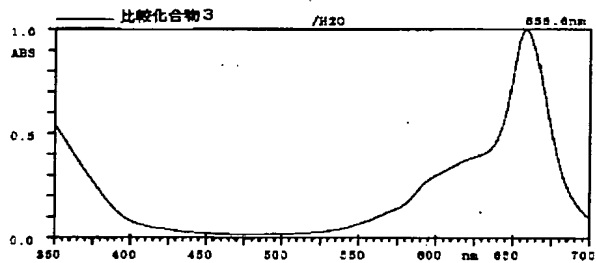
【图2】



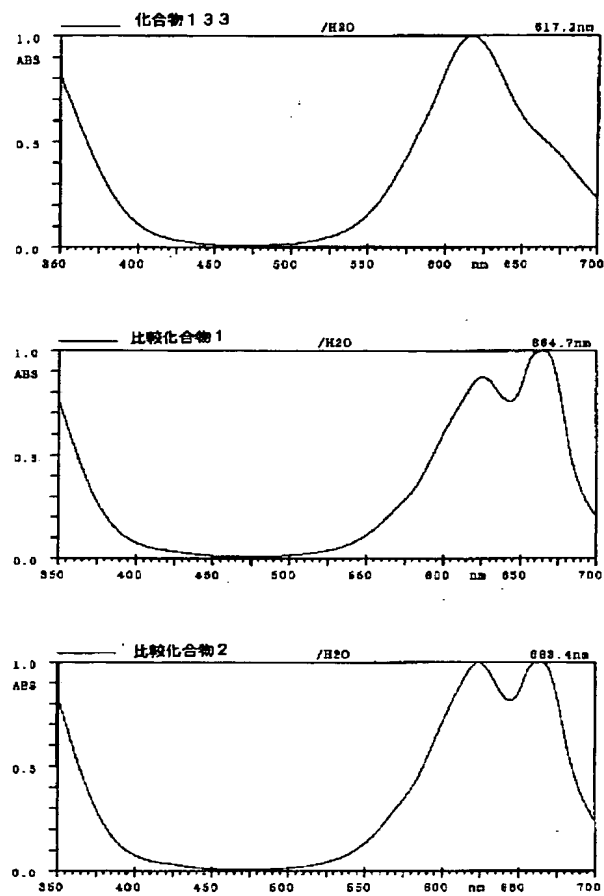
【图3】



【图5】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 矢吹 嘉治

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02

2H025 AA10 AA11 AB13 CC12

2H086 BA56 BA60

4J039 BC60 BE06 CA03 EA16 EA34

GA24